







PROCESS FOR PRODUCING PERFLUOROVINYL ETHERSULFONIC ACID DERIVATIVES AND COPOLYMER OF THE SAME

Patent number: WO9843952
Publication date: 1998-10-08
Inventor: TATEMOTO MASAYOSHI [JP]
Applicant: DAIKIN IND LTD [JP];; TATEMOTO MASAYOSHI [JP]
Classification:
 - international: C07C309/10; C07C303/22; C08F216/14; C08F214/18; C08F297/00
 - european: C07C303/22; C08F16/30; C08F259/08; C08F289/00; C08F293/00B
Application number: WO1998JP01472 19980331
Priority number(s): JP19970080274 19970331

Also published as:

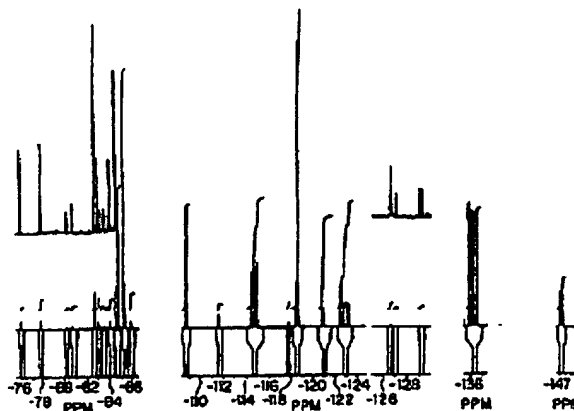
 EP1026152 (A1)
 US6274677 (B1)

Cited documents:

 JP57085367
 JP5221880
 JP58500567T
 JP63310988

Abstract of WO9843952

A compound represented by the general formula (1): $\text{FSO}_2\text{CFXCF}_2\text{O}(\text{CFXCF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_2\text{Y})\text{COF}$, wherein X is a fluorine or chlorine atom or trifluoromethyl; Y is a fluorine, chlorine, bromine, or iodine atom; and n is 0, 1, or 2, is converted to a compound represented by the general formula (2): $\text{MOSO}_2\text{CFXCF}_2\text{O}(\text{CFXCF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_2\text{Y})\text{COOM}<1>$, wherein X, Y, and n are each as defined above; and M and M<1> may be the same or different and each represents an alkali metal or alkaline earth metal atom. The compound (2) is then thermally decomposed at 150 to 250 DEG C to obtain a vinyl ethersulfonic acid derivative represented by the general formula (3): $\text{ASO}_2\text{CFXCF}_2\text{O}(\text{CFXCF}_2\text{O})_n\text{CF}=\text{CF}_2$, wherein X and n are each as defined above; and A is OM, OH, or fluorine. This process can provide the vinyl ethersulfonic acid derivative (3) while preventing the compound (1) from undergoing cyclization.

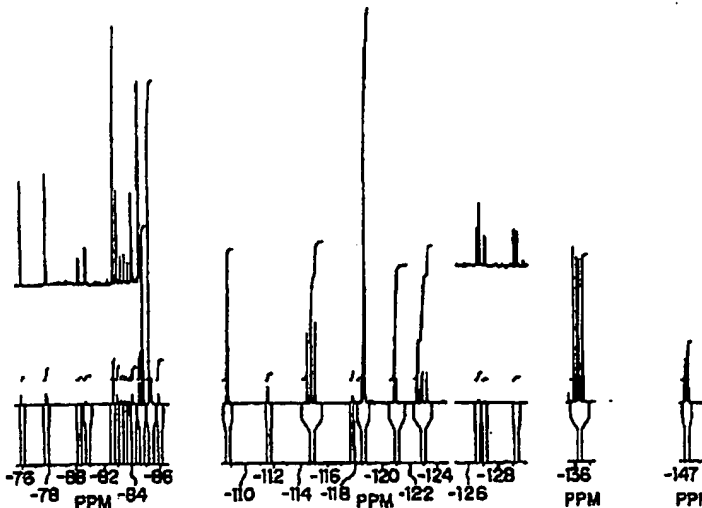


Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



PCT

特許協定条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C07C 309/10, 303/22, C08F 216/14, 214/18, 297/00</p>	<p>AI</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/43952</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月8日(08.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01472</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月31日(31.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/80274 1997年3月31日(31.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES LTD.)(JP/JP) 〒530-0015 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 建元正祥(TATEMOTO, Masayoshi)(JP/JP) 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開; 補正書受領の際には再公開される。</p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PERFLUOROVINYL ETHERSULFONIC ACID DERIVATIVES AND COPOLYMER OF THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 パーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の製法及びそれからなる共重合体</p> <p>(57) Abstract A compound represented by the general formula (1): $\text{FSO}_2\text{CFXCF}_2\text{O}(\text{CFXCF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_2\text{Y})\text{COF}$, wherein X is a fluorine or chlorine atom or trifluoromethyl; Y is a fluorine, chlorine, bromine, or iodine atom; and n is 0, 1, or 2, is converted to a compound represented by the general formula (2): $\text{MOSO}_2\text{CFXCF}_2\text{O}(\text{CFXCF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_2\text{Y})\text{COOM}^1$, wherein X, Y, and n are each as defined above; and M and M¹ may be the same or different and each represents an alkali metal or alkaline earth metal atom. The compound (2) is then thermally decomposed at 150 to 250 °C to obtain a vinyl ethersulfonic acid derivative represented by the general formula (3): $\text{ASO}_2\text{CFXCF}_2\text{O}(\text{CFXCF}_2\text{O})_n\text{CF}=\text{CF}_2$, wherein X and n are each as defined above; and A is OM, OH, or fluorine. This process can provide the vinyl ethersulfonic acid derivative (3) while preventing the compound (1) from undergoing cyclization.</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  </div>		

(57)要約

式： $\text{F SO}_2 \text{CFXCF}_2 \text{O} (\text{CFXCF}_2 \text{O})_n \text{CF} (\text{CF}_2 \text{Y}) \text{COF}$

(1) (Xは、フッ素原子、塩素原子又はトリフルオロメチル基；Yは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子；及びnは、0、1又は2を表す。)で示される化合物化合物を式： $\text{M OSO}_2 \text{CFXCF}_2 \text{O} (\text{CFXCF}_2 \text{O})_n \text{CF} (\text{CF}_2 \text{Y}) \text{COOM}^1$ (2) (X、Y及びnは前記と同意義であり、M、M¹は、同一又は異なってよいアルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表す。)で示される化合物に変換した後、150～250℃で熱分解したのち、式： $\text{ASO}_2 \text{CFXCF}_2 \text{O} (\text{CFXCF}_2 \text{O})_n \text{CF}=\text{CF}_2$ (3) (X、A及びnは前記と同意義。)示されるビニルエーテル系スルホン酸誘導体を得る。この方法によれば、化合物(1)の環化反応を起こすことなく、ビニルエーテル系スルホン酸誘導体(3)を得ることができる。(A：OM、OH又はF；M：アルカリ及びアルカリ土類金属)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

明 細 書

パーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の製法及びそれからなる共重合体

5 技術分野

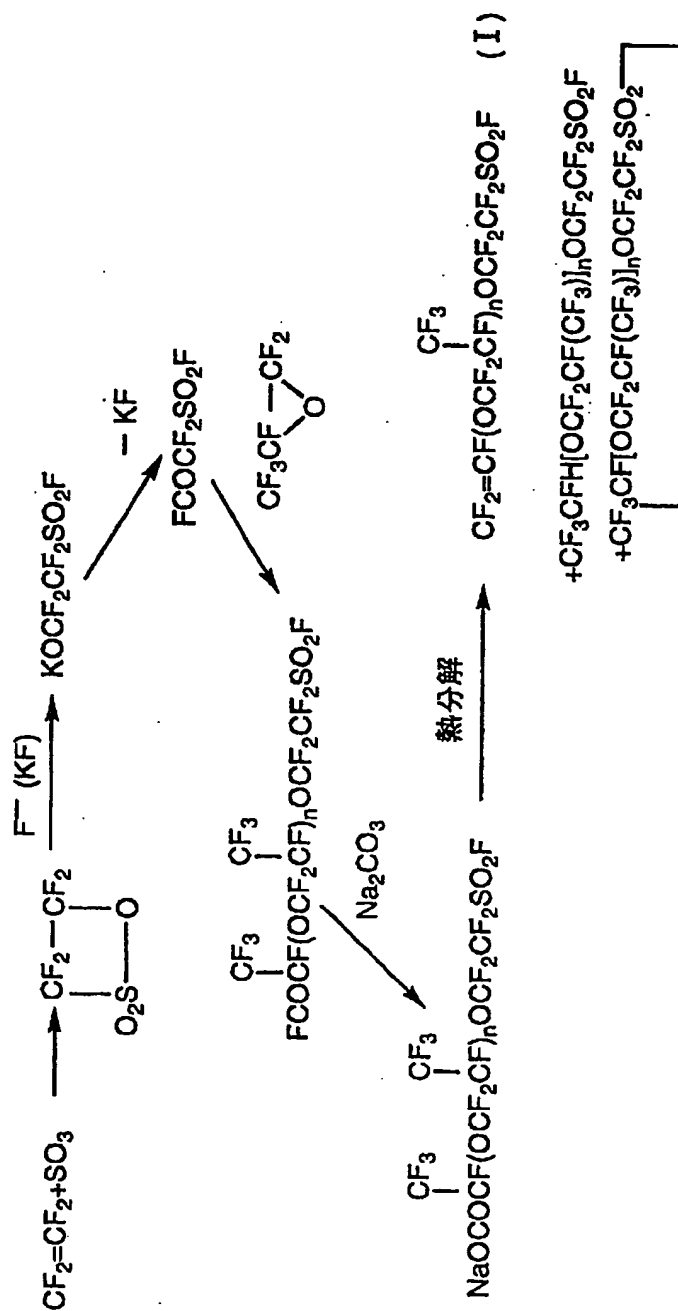
本発明は、パーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の製法及びそれからなる共重合体に関する。さらに詳しくは、強酸性フッ素系高分子電解質単量体として利用できるパーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の改良された合成方法、及びブロックポリマーのモノマーとしてのその

10 利用に関する。

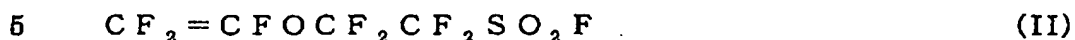
背景技術

一般に、パーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体は下記スキーム 1 の経路で合成されている。

スキーム 1



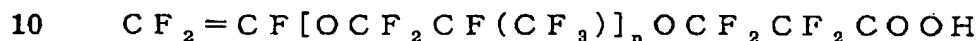
ところが、従来の反応では、最後の熱分解反応で n 数の如何により分子内で環化反応が起こり（上記スキーム 1 参照）、目的とするビニルエーテルの収率が低下したり、特に $n = 0$ の場合においては選択的に環化反応のみが起こり、したがって



を得ることができない問題があった。

そこで一般に知られるスルホン酸型アイオノマーとしては、式 (I) 中 $n = 1$ または 2 のものが選択され実用化されている。

このようなアイオノマーとしてはカルボン酸型のものも提案されており、

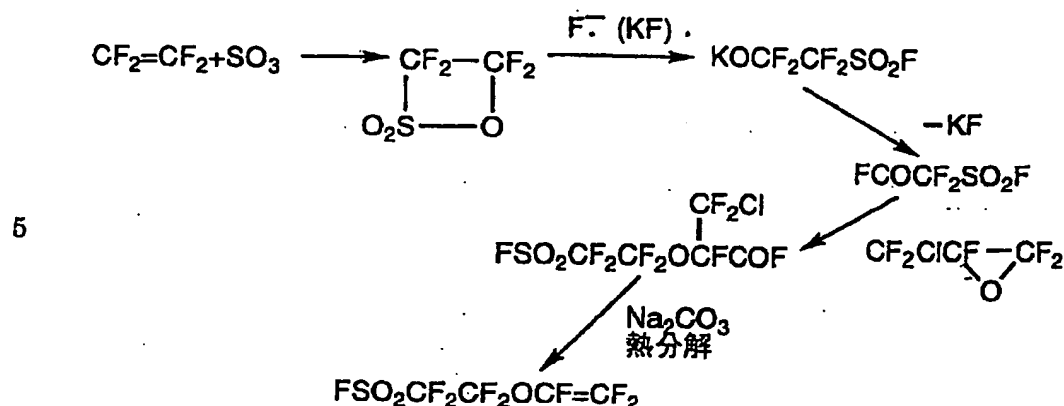


とテトラフルオロエチレンの結晶性共重合体が一般的である。

スルホン酸型とカルボン酸型は一長一短であり、両者は相補的な特性を有し、イオン交換膜などとして使用する場合には変性や複合など、種々の工夫により性能の向上が計られることは知られている。

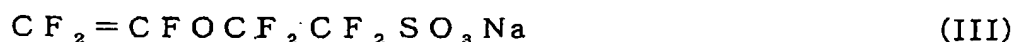
- 15 上記化合物 (II) は、種々のオレフィン類との優れた共重合反応性を有し、特にテトラフルオロエチレンと容易に共重合してイオン交換容量の大きいアイオノマーを与える。このような化合物 (II) の有用性に鑑み、スキーム 1 で示した環化合物が生成しないように、下記スキーム 2 の経路で化合物 (II) を合成することも試みられている。

スキーム 2



しかしながら、この方法は特殊な塩素含有エポキシ化合物を必要とするので、問題がある。またスキーム 1 に示した環化合物をアルカリ金属アルコールで開環して化合物(II)を得る方法の記載もあるが満足な結果は得られない。

公知のこの種の共重合体アイオノマーは、結晶性で、水の共存下で膨潤あるいは溶解しないことを前提に設計されているため、イオン交換容量が 600 g/モル以下の高いイオン交換容量の共重合体は実用性に乏しいと考えられてきた。しかしながら



のような水溶性塩とし、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、エチレンなどと共重合すれば、水溶性でイオン交換容量の大きな、しかし非晶性の共重合体が容易に得られる。

非晶性の共重合体を、「ヨウ素移動重合法」(高分子論文集第49巻第10号(1992)765~783頁及び Polymeric Materials Encyclopedia Vol.5 P.3847~3860(CRC Press)参照)として知られるラジカルリビング重合法により水に不溶性の、例えば“FEP”や“PFA”

として知られるテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンおよび／またはパーフルオロビニルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$)の共重合体、ポリフッ化ビニリデン、その他フルオロポリマーとのブロックポリマーあるいはグラフトポリマーとなるように更に重合を続けていくと、得られる重合体は水に不溶で且つ水による膨潤も最小限にとどめることが可能で、結果的にはイオン交換容量としても600g/モル以下の大容量、且つ機械的性質にも優れたアイオノマーを得ることができる。

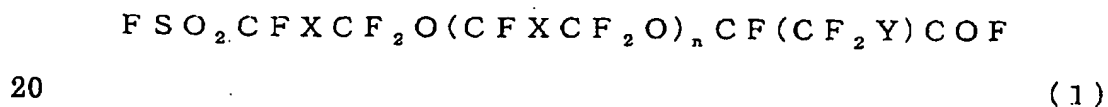
カルボン酸型のものについても同じ手法が適用できる

このような見地からイオン交換容量の大きな優れたアイオノマーの設計には、必要最小限の安定構造を有する式(III)のようなスルホン酸誘導体の有効な合成法が望まれる。

発明の開示

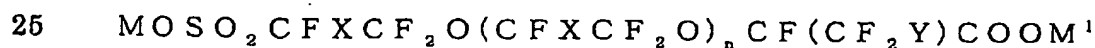
我々は、この点について鋭意検討を重ねた結果、スキーム1の最終反応において、一旦 SO_2F 基をもスルホン酸塩（たとえば $-\text{SO}_3\text{Na}$ ）に変換し、完全に乾燥後、熱分解することにより従来法で問題となる環化反応を起こすことなく目的物質に変換できることを見い出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、式：



（式中、Xは、フッ素原子、塩素原子又はトリフルオロメチル基；Yは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子；及びnは、0～5の数、好ましくは0、1又は2を表す。）

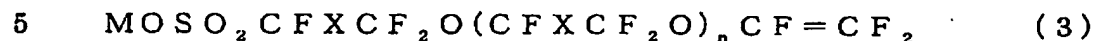
で示される化合物を、式：



(2)

(式中、X、Y及びnは前記と同意義であり、M及びM¹は、それぞれアルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表す。)

で示される化合物に変換した後、150～250℃で熱分解して、式：



(式中、X、M及びnは前記と同意義である。)

で示される化合物を得ることからなるビニルエーテル系スルホン酸誘導体の製法を提供する。

図面の簡単な説明

- 10 図1は、実施例1の工程1.6)で得た熱分解生成物の水溶液の¹⁹F-NMRスペクトルである。

図2は、実施例1の工程1.7)で得た熱分解生成物の水溶液の¹⁹F-NMRスペクトルである。

- 15 図3は、NaSO₃CF₂CF₂OCF(CF₃)COONa水溶液の¹⁹F-NMRスペクトルである。

発明の詳細な説明

- 例えばFSO₂CF₂CF₂OCF(CF₃)COFの場合、従来法ではグライム中でNa₂CO₃により処理するとFSO₂-基は反応せず、-COFのみが-COONa型となり、これを熱分解すると環化体(スキーム
20 1の最下段参照)にしかない。

そこで本発明では、アルカリ金属またはアルカリ土類金属(M)の水酸化物の水又はアルコール溶液により、-COF基を-COOM基に変換すると共に、FSO₂-基をもMOSO₂基に変換する。

- 25 この反応は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の水またはアルコール中溶液(場合により分散液)により、化合物(1)またはそ

のエステル誘導体を加水分解または中和することにより行うことができる。
エステル誘導体を用いる場合、反応系のpHが9になるまで反応させる必要がある。

本発明の製法における後段の熱分解による脱炭酸反応は、例えばNaS
5 $\text{O}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONa}$ の場合、完全乾燥後、そのまま
固相熱分解により $\text{NaSO}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ に変換することも
できる。しかしながら、スキーム1に示すように副反応の起こり易いこと
もあり、不活性な溶媒の存在下に分散液の状態で行う方が良い結果が得ら
れる。

- 10 このような不活性溶媒としてはパーフルオロ化、パーフルオロクロロ化
またはその一部が水素化あるいはエーテル化されていてもよいフルオロカ
ーボン類を利用できる。常圧における沸点が200℃以上の溶媒が、反応
を常圧下を実施できるので好ましい。代表的には $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{Cl}$
($n=3$ または4)、 $\text{CF}_3[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_m\text{F}$ ($m=6\sim8$) な
15 どを挙げることができる。

この脱炭酸反応は、一般に150℃以上、実質的には200℃以上で行
うのが好ましく、200℃以上の温度で短時間で反応を終結するほうが良
い結果が得られる。

- 更に好ましい反応態様としては、上記塩の不活性溶媒分散体を200℃
20 以上に温度調節した筒状反応器に連続的に供給して一定時間接触させた後
抜き出し、生成物を溶媒から分離回収し、溶媒は再利用する方法を採りう
る。

- 本発明の製法は、特に化合物(III) (すなわち、式(I)において $n=0$
の場合) の製法として特に適するが、 $n\geq 1$ の誘導体を製造するのにも応
25 用することができる。

また、本発明の製法ではビニルエーテルスルホン酸塩が得られるが、この塩はたとえば塩化リンで処理すればスルホニルクロライドに変換でき、あるいはアルカリ金属フッ化物で処理すればスルホニルフルオライドに変換できる。このような変換方法は、公知である。

- 5 本発明によれば、直接ビニルエーテルスルホン酸塩が得られるので、この生成物をそのまま、水を媒体とした水性の重合形態により重合することができる。あるいは、スルホニルフルオライドに変換して、フルオロカーボン溶媒中での溶液、懸濁または乳化重合によって重合することもできる。

- 本発明で得られるビニルエーテルスルホン酸誘導体は、テトラフルオロ
10 エチレン、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロルトリフルオ
ロエチレン、エチレンなどのコモノマーと、ラジカル開始源の存在下に、容易に共重合することができる。またこれらコモノマーの単独あるいは組合せと、更にはヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビ
ニルエーテル）との三元共重合により、ランダムあるいは場合により交互共
15 重合体を得ることができる。

本発明において特に有用な共重合体は、ビニルエーテルスルホン酸誘導体を少なくとも20モル%以上、好ましくは30～50モル%含有するのが有利である。

- 本発明の重合方法の第一段の重合は、好ましくはビニルエーテルスル
20 ン酸またはそのアンモニウム塩を含むアルカリまたはアルカリ土類金属塩の水溶液に、重合開始に必要な量の過硫酸アンモニウムなどの水溶性ラジカル開始剤及びヨウ素移動重合反応をおこなうためにパーフルオロアルキレンジアイオダイドまたは $\text{CF}_2=\text{CFI}$ や $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ などの不飽和結合を有するパーフルオロアルケニルアイオダイドを必要量存
25 在させて、上記モノマー類を導入することにより実施できる。この重合手

法自体は公知である（例えば、高分子論文集第49巻第10号（1992）765～783頁参照）。この重合形態は特に水溶性の重合体を得る目的に適している。

- 上述の第一段の重合（ここで生成するポリマーセグメントをAとする）
5 に引続き、本願では第二段の重合（ここで生成するポリマーセグメントをBとする）を行い、B-A-BやA-Bなどの構造を有するブロックポリマーやグラフトポリマーを得る。

- 第二段の重合では、通常第一段の重合で得られる水溶性のポリマーを塩酸などの強酸により遊離させ、ビニルエーテルスルホン酸塩モノマーの有
10 効量を除去したのち、新たに水溶液とし、第一段のようにアイオダイドを共存させることなく、上記のようなモノマーを重合させる。これにより、水に不溶で通常結晶性のフッ素樹脂セグメントを結合させた先述のブロックポリマーを取得する。この場合、一般に生成ブロックポリマーは乳化状態あるいは微細な粒子よりなる懸濁状態として得られる。

- 15 一般にAセグメント重合体の分子量は、約5000～約100万であり、ポリマー得量とアイオダイド仕込量の比により調節され得る。またAセグメント対Bセグメントの重量比は98：2～5：95、好ましくは95：5～40：60の範囲で自由に選択できる。従って、ブロックポリマー全体の分子量は、約5000～約300万である。

- 20 本発明のブロックポリマーは、第一段の重合終了後、第二段の重合でビニルエーテルスルホン酸以外のモノマー類の濃度を相対的に上げることに
より、水に不溶性で結晶性のBセグメントをAセグメントに結合させることができ、かつこの組成の変換を連続的におこなうこともできる。このよ
うなブロックポリマーの形態はテーパーブロックと呼ばれる。実際には、
25 第一段重合の際に水溶液中のビニルエーテルスルホン酸濃度は重合の進行

- と共に低下していくから、一定組成に保持するためビニルエーテルスルホン酸を追加しながら重合を継続するが、あるいは共重合するモノマー類の系内濃度を相対的に低下させながら実施する。この後者の手法を採用すれば、残存するビニルエーテルスルホン酸濃度を十分に低下させてから、共
- 5 重合モノマー類を不連続に上げるやり方により第一段重合から第二段重合への変換をおこなうこともできる。

- 本発明は、上述のように、従来行われなかったルートにより副反応を抑制しながら容易にビニルエーテルスルホン酸誘導体を得る方法を提供し、且つそれにより従来試みられなかったアイオノマーの合成を可能とし、イ
- 10 オン交換容量、電気抵抗や耐水性などで優れた特性を実現する手段を与えるものである。このアイオノマーは、ブロックポリマーとしての構造上の特徴に由来して、相分離構造を有し、それ故に上述の特性以外にも、例えば選択的イオン透過性、立体特異性など、イオン交換膜、センサー、選択透過膜、触媒、固体電解質やそれを用いた燃料電池などへの利用に際して
- 15 有利で特異な性能を与えうることは当業者にとって容易に理解できるであろう。

実施例

以下、実施例を示して、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

- 20 1.1) 60 mlのガラス製耐圧オートクレイブに、スルファン（登録商標）より新たに蒸留した SO_2 20 mlを入れ、内部空間を純窒素ガスで置換ページ後、テトラフルオロエチレンを圧入したところ、直ちに発熱反応が開始したので、温度を $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ に、圧力を $1 \sim 2 \text{ kg/cm}^2$ に調節しながら反応を継続し、40分後に生成物が52 mlまで増量し、テトラ
- 25 フルオロエチレンの吸収が起こらなくなったところで冷却して、反応を停

止した。反応物は、無色透明の液体で、蒸留によりほぼ純粋のテトラフル
オロエチレンサルトンであることがわかった。

1. 2) 60 mlのガラス製耐圧オートクレイブに300℃で十分乾燥し
たフッ化カリウム4gを入れ、直ちに窒素気流下に密封し、次いでジグラ
5 イム10mlを入れ、工程1. 1)で得たサルトン10mlを徐々に滴下した。
著しい発熱反応が起こり、遊離の $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OK}$ も認められた
が、ほぼ定量的に $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ への異性化反応の完結したことが
 ^{19}F -NMRにより確認された。

1. 3) 工程1. 2)で用いたのと同じ反応器を用い、同条件で生成した
10 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ に室温でヘキサフルオロプロピレンオキシド(HF
PO)ガスを $2\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ まで圧入すると、直ちに発熱反応が開始したの
で、20～40℃に温度調節しながら2～1 $\text{kg/cm}^2\text{ G}$ の圧力で3時間
反応を継続した。その後、圧力降下速度が小さくなったので反応を中断し、
残ガスを放出した。生成物の体積は27mlで、生成物は黄色上相と無色
15 の下相からなり、蒸留によると、生成物のほとんど(約90体積%)はH
FPOの1付加体である $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ であり、
わずかに $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ と2付加体の生成が認められた。

1. 4) 工程1. 3)で得た $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を大
過剰量のメタノールと反応させ、水洗、乾燥後蒸留してメチルエステル：
20 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOMe}$ を得た(沸点72～83℃
/760mmHg)。

1. 5) 工程1. 4)で得たエステルをアルコール性水酸化ナトリウムで
中和処理して、定量的に $\text{NaSO}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONa}$ を
得た。ロータリーエバポレーターで減圧下、アルコールと水分を十分除去
25 し粉碎して白色粉末とした。

1.6) 工程 1.5) で得た粉末 1 g を 50 ml フラスコに入れ、窒素気流下、
100℃、10 mmHg で真空乾燥にかけた後、230℃の油浴中で20分
間熱処理した。得られた固体の水溶液の¹⁹F-NMR スペクトルを図 1 に
示す。

5 1.7) 工程 1.5) で得た粉末 1 g を 50 ml フラスコに入れ、不活性溶
媒として C1(CF₂CFCl)₃ 5 ml を添加し、工程 6) と同様に真空
乾燥処理を行ったのち、220℃の油浴中、マグネチックスターラーで攪
拌下に10分間加熱処理を行い、濾過により生成物を回収した。生成物の
水溶液の¹⁹F-NMR スペクトルを図 2 に示す。

10 生成物は NaSO₃CF₂CF₂OCF=CF₂ を主とするが、少量の Na
SO₃CF₂CF₂OCFHCF₃ が副生成物として認められた。

図 3 は参考のために示した NaSO₃CF₂CF₂OCF(CF₃)COO
Na 水溶液の¹⁹F-NMR スペクトルである。不活性溶媒中での熱処理が
収率の点で優れていることがわかる。

15 実施例 2

2.1) 実施例 1 の工程 1.7) と同様にして得た NaSO₃CF₂CF₂
OCF=CF₂ を粉体としてフルオロカーボン溶媒 (HFC-225) で
洗浄し、濾過し、更にイソプロピルアルコールから再結晶化して精製した
後、乾燥物を水に溶解して 20 重量% 水溶液を得た。

20 ステンレス製攪拌式 500 ml オートクレイブに、この水溶液 20 ml、
純水 180 ml 及び過硫酸アンモニウム 50 mg を入れ、系内の空間を十分
窒素ガスで置換後、テトラフルオロエチレンガスで 10 kg/cm² G に加圧
し、I(CF₂)₄I (1,4-ジオードパーフルオロブタン) 0.5 g を圧入
し、攪拌下に 70℃ まで昇温した。70℃ 到達から 30 分後に圧力降下が
25 始まったので、10 kg/cm² G に低下した時点でテトラフルオロエチレン

ガスを圧入して $11 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ に昇圧し、圧力降下及びテトラフルオロエチレンガスの圧入を繰り返しながら 6.5 時間反応を継続した。その後、冷却、放圧して重合を終了した。生成物は無色透明の若干粘稠な液体であった。

- 5 2.2) 工程 2.1) で得た生成物に 20% $\text{NaSO}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 水溶液 20 ml を加え、過硫酸アンモニウム 10 mg を追加した後、工程 2.1) と同様にしてテトラフルオロエチレンの重合を継続し、4 時間後にかなり粘稠な無色透明の水溶液を得た。

- 10 2.3) 前記と同じオートクレーブに、工程 2.2) で得た溶液 50 ml、純水 150 ml 及び前記の $\text{NaSO}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ の 20% 水溶液 20 ml を入れ、過硫酸アンモニウム 5 mg を添加した後、工程 2.1) と同様にしてテトラフルオロエチレンの重合を 7 時間継続し、粘稠なポリマー水溶液を得た。

- 15 この粘稠水溶液に 2 規定の塩酸を攪拌下に滴下すると 2 相分離が起こり、静置により下相にポリマーゲルが沈殿した。沈殿したポリマーゲルを取り出し、これに純水を加えて再び水溶液とし、2 規定塩酸でポリマーを沈降させ、この操作をさらにもう一度繰り返した後（合計 3 回）、回収したポリマーゲルを静置してにじみだす酸相を十分除去し、 100°C で真空乾燥して室温で固体のアイオノマー塊 7 g を得た。中和滴定により、コポリマーはビニルエーテルスルホン酸を 41 モル% 含有していることが確認され、
20 ヨウ素含量測定から分子量は約 11 万と計算された。

- 25 2.4) 工程 2.3) で得たアイオノマー 5 g を 30 ml の純水に溶解し、過硫酸アンモニウム 5 mg を添加してガラス製攪拌式 60 ml オートクレーブに入れ、系内を十分脱酸素した後、パーフルオロビニルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{F}$) 3 g を注入し、テトラフルオロエチレンで 10 kg/cm^2

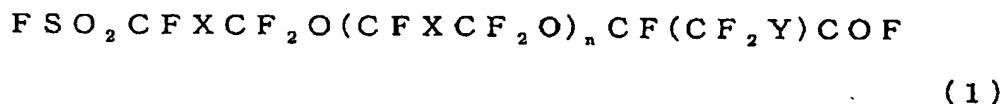
Gに加圧後、攪拌下に70℃に昇温すると直ちに圧力降下が始まった。目視でかなり溶液が白濁したところで重合を停止すると、わずかに沈殿物を含むディスパーションが得られた。2規定の塩酸で処理すると白色泥状沈殿を生成した。この沈殿物を純水でよく洗浄して、白濁した水可溶部分を除去後、水不溶部分を100℃で12時間乾燥して白色粒状物6.5gを得た。

この粒状物は、示差走査熱量計(DSC)により分析すると、275℃に吸熱ピークを有していた。また、280℃でのヒートプレス操作によりわずかにピンク色の透明なシートになった。このシートは水に溶解せず膨潤もほとんどなく、2規定の塩酸に浸漬すると $-SO_3H$ 型に、また更にNaOH水溶液に浸漬すると $-SO_3Na$ 型に容易に変換する。

このポリマーの骨格鎖は、ヨウ素移動重合の原理から、A-B-A型のブロックポリマーであった(Aはテトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルのランダムな結晶性共重合体セグメント、Bはテトラフルオロエチレンとビニルエーテルスルホン酸の非晶性ランダム共重合体セグメント)と考えられる。

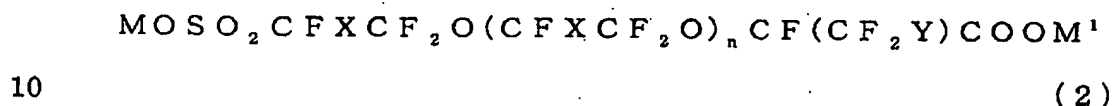
請 求 の 範 囲

1. 式:



- 5 (式中、Xは、フッ素原子、塩素原子又はトリフルオロメチル基；Yは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子；及びnは、0～5の数を表す。)

で示される化合物を、式:



(式中、X、Y及びnは前記と同意義であり、M及びM¹は、それぞれアルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子を表す。)

で示される化合物に変換した後、150～250℃で熱分解して、式:



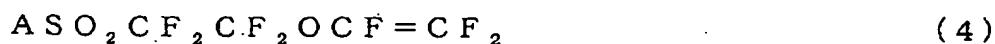
- 15 (式中、X、M及びnは前記と同意義である。)

で示される化合物を得ることからなるビニルエーテル系スルホン酸誘導体の製法。

2. 式中のnは0、1又は2である請求項1に記載の方法。

3. 熱分解を不活性溶媒の存在下に行う請求項1に記載の製法。

- 20 4. Xがフッ素原子、nが0及びYがフッ素原子である式(1)で示される化合物を出発物質として用い、式:

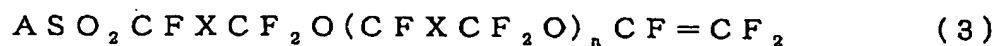


(式中、Aは、-OM(ここで、Mは前記と同意義である。)、水酸基又はフッ素原子を表す。)

- 25 で示されるビニルエーテル系スルホン酸誘導体を得る請求項1～3のいずれ

れかに記載の製法。

5. 式：



(式中、X、A及びnは前記と同意義である。)

- 5 示されるビニルエーテル系スルホン酸誘導体を、パーフルオロアルキレンジアイオダイドの存在下に、フルオロオレフィン及びオレフィンからなる群から選択される少なくとも1種のモノマーと共重合して共重合体を得、更に得られた共重合体の存在下に、フルオロオレフィン及びオレフィンからなる群から選択される少なくとも1種のモノマーを共重合することから
- 10 なるブロックポリマーの製法。

6. 請求項5に記載の製法により得られる分子量 $5 \times 10^3 \sim 3 \times 10^6$ のブロックポリマー。

Fig. 1

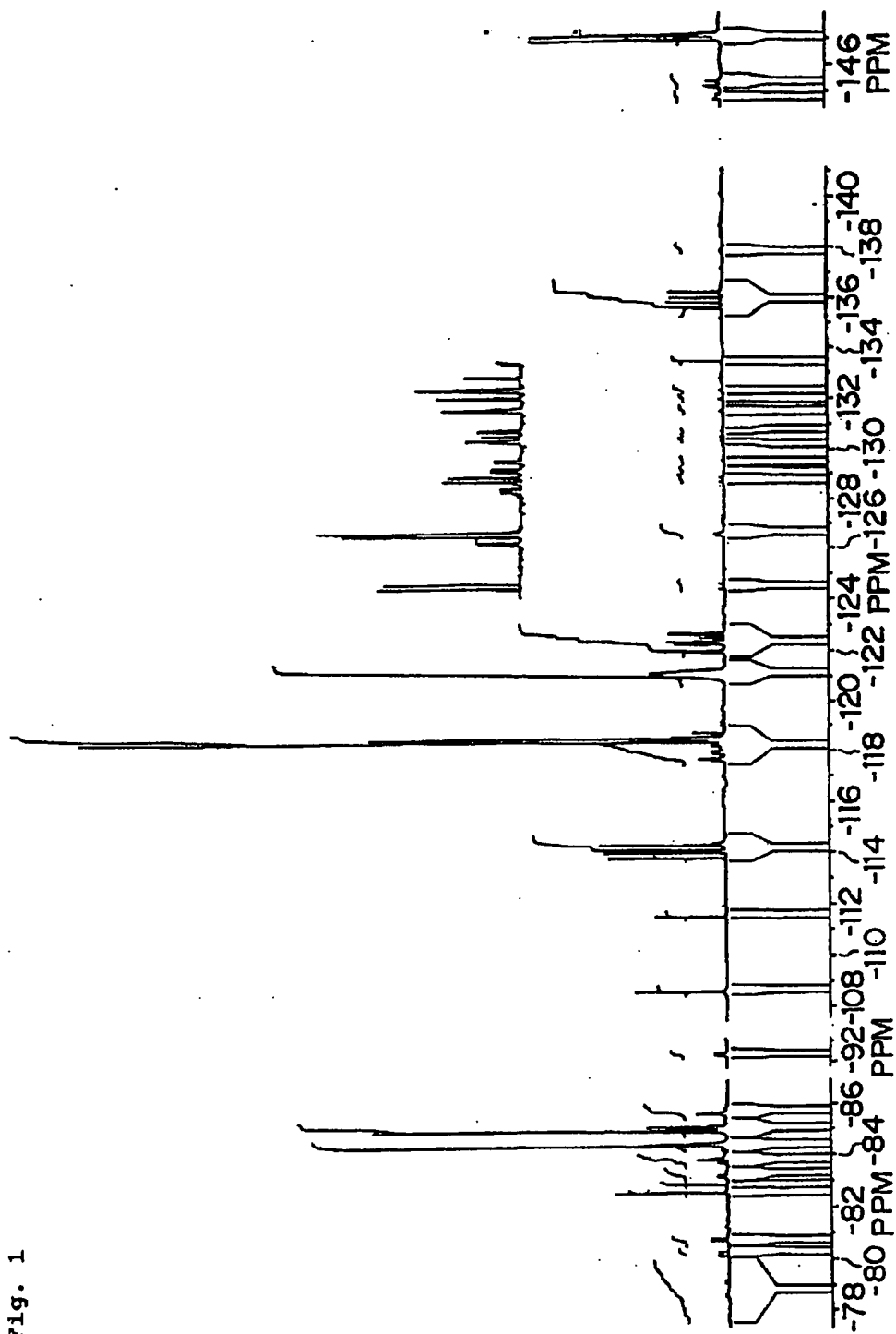
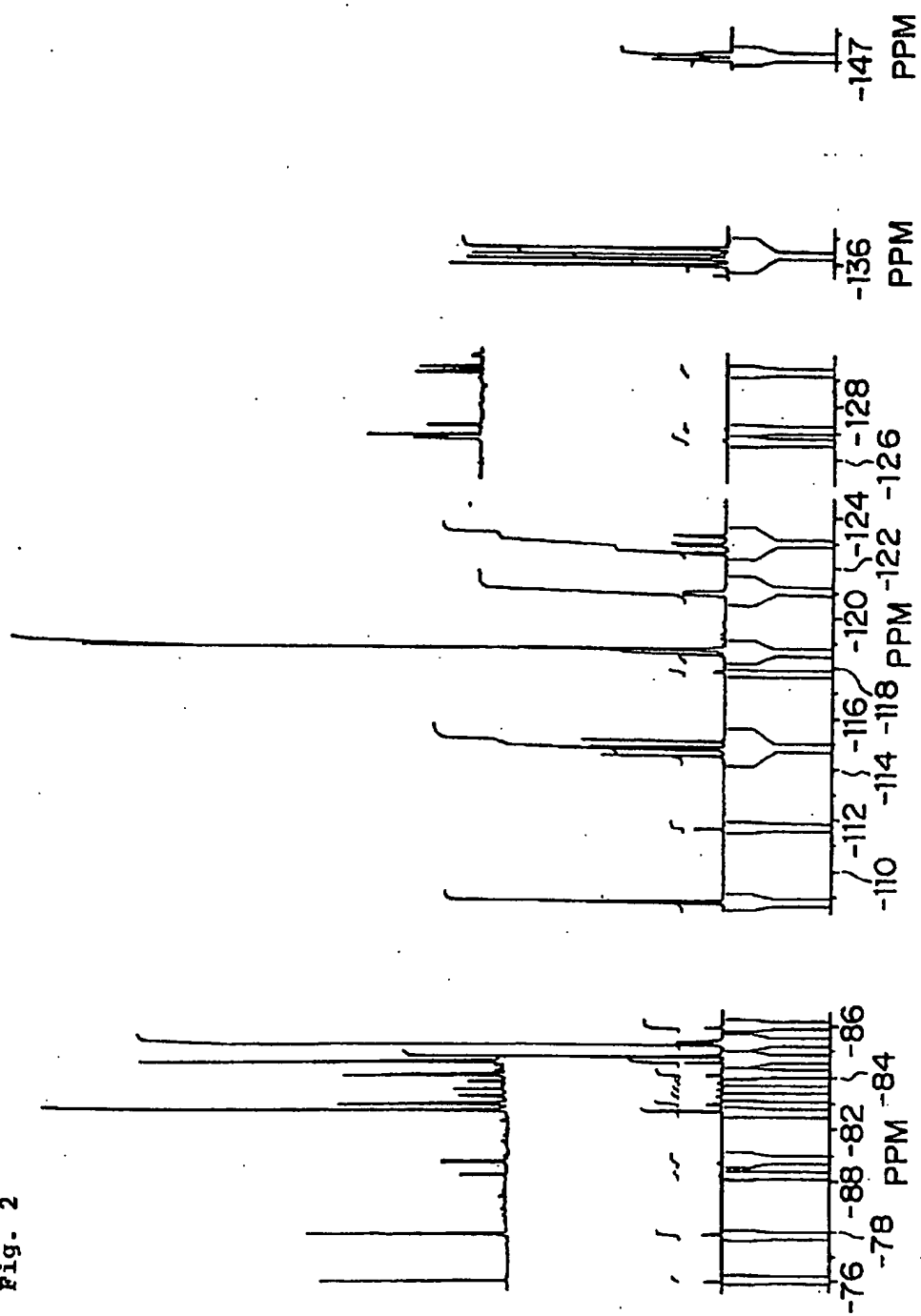
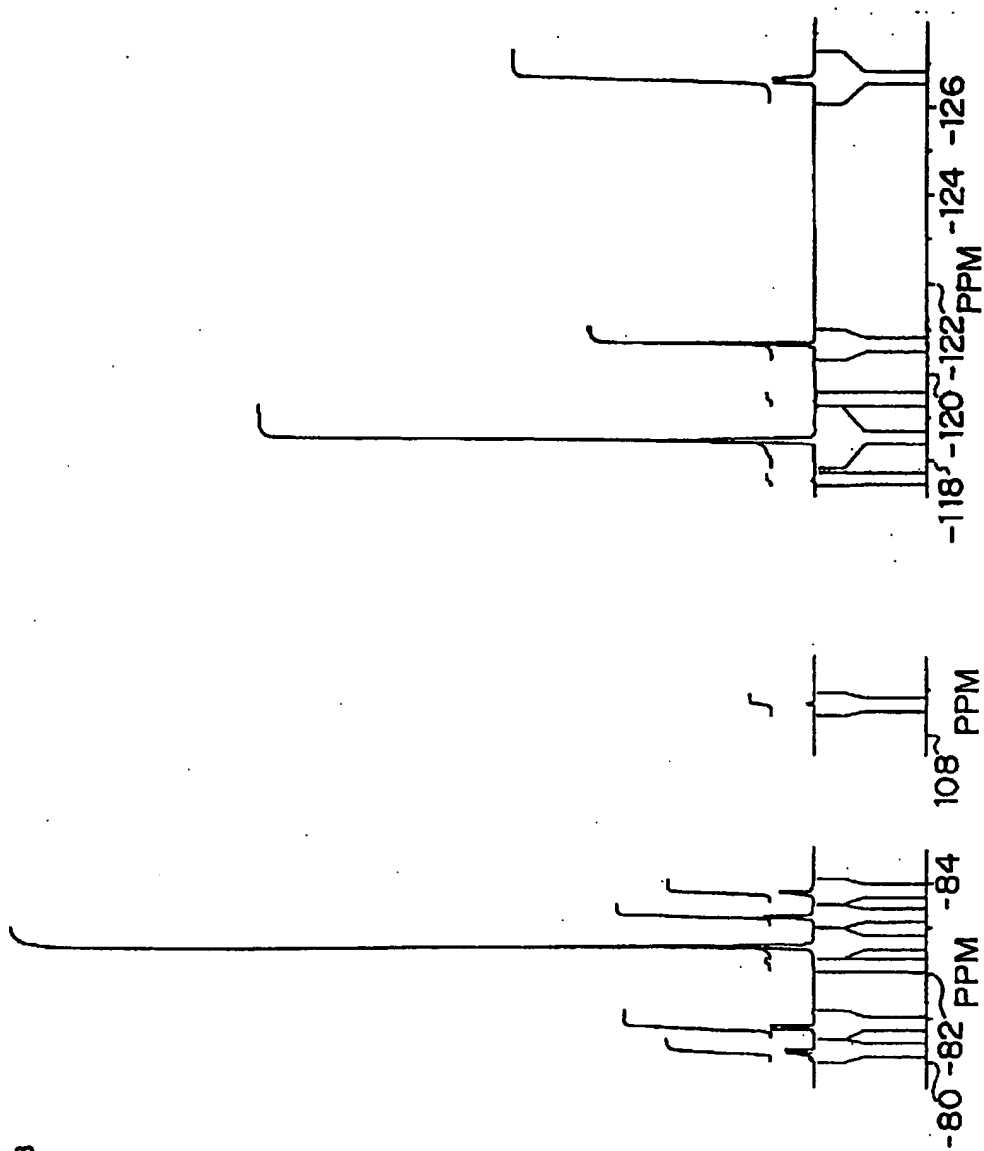


Fig. 2





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07C309/10, 303/22, C08F216/14, 214/18, 297/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07C309/10, 303/22, C08F216/14, 214/18, 297/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 57-85367, A (Hoechst AG.), May 28, 1982 (28. 05. 82) & EP, 47950, A1 & DE, 3034538, A1 & US, 4460512, A	1-4
A	JP, 5-221880, A (Texaco Chemical Inc.), August 31, 1993 (31. 08. 93) & US, 5097087, A & EP, 552527, A1	1-6
A	JP, 58-500567, A (Diamond Shamrock Corp.), April 14, 1983 (14. 04. 83) & US, 4298697, A & WO, 82/03868, A1 & EP, 77325, A1	1-6
A	JP, 63-310988, A (Asahi Glass Co., Ltd.), December 19, 1988 (19. 12. 88) & EP, 229321, A1 & US, 4969982, A	5, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
July 16, 1998 (16. 07. 98)Date of mailing of the international search report
July 28, 1998 (28. 07. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁸ C07C 309/10, 303/22, C08F 216/14, 214/18, 297/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁸ C07C 309/10, 303/22, C08F 216/14, 214/18, 297/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 57-85367, A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト), 28. 5月. 1982 (28. 05. 82) & EP, 479 50, A1 & DE, 3034538, A1 & US, 4460512, A	1-4
A	JP, 5-221880, A (テキサコ・ケミカル・カンパニー), 31. 8月. 1993 (31. 08. 93) & US, 509 7087, A & EP, 552527, A1	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 07. 98

国際調査報告の発送日

28.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西川 和子

印

4H

7419

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 58-500567, A (ダイヤモンド・シャムロック・コーポレーション), 14. 4月. 1983 (14. 04. 83) & US, 4298697, A&WO, 82/03868, A1&E P, 77325, A1	1-6
A	J P, 63-310988, A (旭硝子株式会社), 19. 12月. 1988 (19. 12. 88) & EP, 229321, A1& US, 4969982, A	5, 6